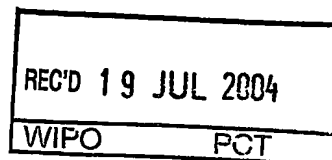


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

PCT/EP200 4 / 0 0 6 7 9 1



23. 06. 2004

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: invenzione industriale

N. MI 2003 A 001269



Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Inoltre istanza di correzione del verbale depositata alla Camera di Commercio di Milano in data 31.10.2003 prot. n. MIV002789 pag. n. 1.

Roma, li...

8 GIU. 2004

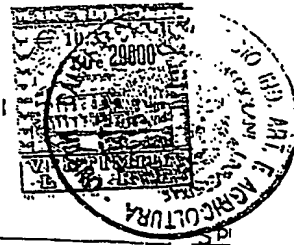
IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotta

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE DEPOSITO RISERVE. ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione DE NORA ELETTRODI S.p.A.

Residenza MILANO

2) Denominazione

Residenza

codice 13 12 16 60 15 6

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

Cognome e nome

Denominazione studio di appartenenza

cod. fiscale

via

n.

città

cap

prov.

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario COME SOPRA

via Dei Canzi

n.

città

MILANO

cap

20134

prov.

D. TITOLO

classe proposta (naz. brev.)

gruppo/sottogruppo

NUOVO ANODO ESPANDIBILE PER CELLE A DIAFRAMMA

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) MENECHINI GIOVANNI

2)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1)

2)

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI. denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 26

Doc. 2) 2 PROV n. tav. 7

Doc. 3) 1 RIS

Doc. 4) 1 US

Doc. 5) 1 RIS

Doc. 6) 1 RIS

Doc. 7) 1 RIS

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

Di attestato di deposito totale euro

291,80

COMPILATO IL 23 06 2003

CONTINUA SI/NO NO

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANO

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2003A 001269

Ref. A.

codice 15

L'anno DUEMILATRE

il giorno

VENTIQUATTRO

del mese di

GIUGNO

Il richiedente (i) soprafirmato (i) hanno (i) presentato e ne sottoscritto a presenza (i) del (i) presente atto, per la concessione del brevetto sopra riportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

NUMERO DOMANDA

REG. A

DATA DI DEPOSITO

DATA DI RILASCO

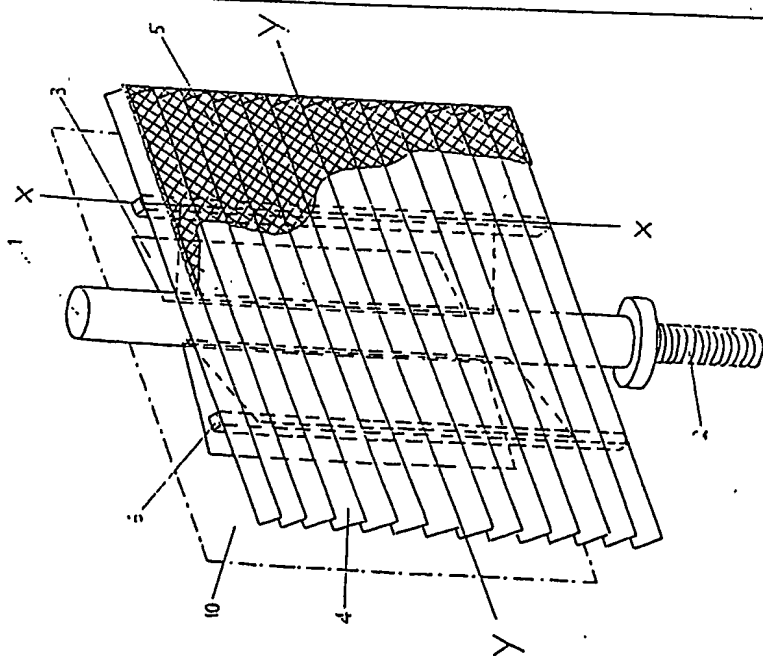
D. TITOLO

NUOVO ANODO ESPANDIBILE PER CELLE A DIAFRAMMA

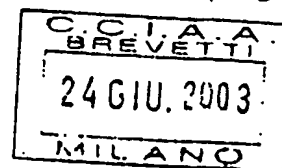
L. RIASSUNTO

L'invenzione descrive una struttura anodica per cella di elettrolisi munita di separatore, in particolare per cella di elettrolisi cloro-alcali a diaframma, costituita da almeno una superficie mobile adatta ad essere posta in contatto con il separatore. La superficie mobile comprende un componente di maggiore spessore in contatto con uno strato poroso di minore spessore, ad esempio una lamiera sottile provvista di aperture, ed è caratterizzata dal fatto che un rivestimento catalitico è applicato unicamente allo strato poroso di minore spessore. Il componente a maggiore spessore ha uno sviluppo sostanzialmente planare e include elementi in grado di promuovere la ricircolazione locale di elettrolita.

M. DISEGNO



MI 2003.001269



DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

A NOME: DE NORA ELETTRODI S.p.A.

La produzione di cloro e soda caustica da soluzioni di cloruro di sodio, la produzione di alluminio da sali fusi e la elettrometallurgia sono oggi i maggiori processi elettrochimici di interesse industriale. In particolare, l'elettrolisi cloro-soda (o in generale cloro-alcali) è realizzata in base a tre tipi di tecnologie, rispettivamente a catodo di mercurio, a diaframma e a membrana. Quest'ultimo tipo di elettrolisi è il più avanzato e da alcuni anni rappresenta ormai l'unica alternativa per la costruzione di nuovi impianti in considerazione dei minori costi di energia elettrica e dell'impatto ambientale pressoché nullo, mentre le tecnologie a catodo di mercurio e a diaframma sopravvivono in impianti ormai ammortizzati in cui appunto i maggiori costi variabili sono almeno in parte bilanciati dai minori costi fissi. Per rendere accettabile l'esercizio di questi impianti in una situazione di crescenti prezzi dell'energia elettrica e di maggiore attenzione alla salute umana e all'ambiente si è assistito negli ultimi anni ad un continuo miglioramento tecnologico che nel caso della tecnologia a diaframma ha portato alla messa a punto di diaframmi basati su fibre inerti in sostituzione dell'asbesto utilizzato inizialmente e a modifiche del disegno dei catodi e degli anodi dirette a diminuire il consumo di energia elettrica.

Fissando l'attenzione al disegno degli anodi, si è in particolare assistito alla sostituzione degli anodi noti come "box", con anodi di tipo espandibile, dotati di dispositivi di espansione forzata eventualmente ad azione controllata.

Gli anodi "box", nati come sostituti dei vecchi anodi di grafite di cui mantengono sostanzialmente la forma esterna (si veda ad esempio US 3,591,483), sono costituiti da una lamiera di titanio fornita di aperture, piegata a costituire una

nr

scatola vuota (da cui il nome) a forma di prisma a base rettangolare. Durante l'assemblaggio dell'elettrolizzatore gli anodi, che sono fissati in una molteplicità di file parallele su una base di supporto e di distribuzione della corrente elettrica, sono interposti fra corrispondenti file di catodi anch'essi in forma di scatole piatte formate da lamiere perforate o da reti di filo metallico coperte da un diaframma poroso costituito, come detto precedentemente, da fibre inerti stabilizzate con un polimero legante. Questa operazione di inserimento è piuttosto delicata e, per evitare che i diaframmi vengano danneggiati da urti o sfregamenti contro gli anodi, gli anodi stessi hanno larghezze sensibilmente minori rispetto all'intercapedine esistente fra le file dei catodi provvisti di diaframma. Ne consegue che in esercizio l'apprezzabile distanza esistente fra anodi e diaframmi (indicativamente 6-8 mm) comporta una elevata tensione, cui corrisponde un elevato consumo di energia elettrica.

Per superare questo inconveniente, particolarmente pesante in tempi di crescenti prezzi dell'energia elettrica, sono stati introdotti gli anodi espandibili ancora con forma di scatola piatta, ma con le due superfici maggiori fissate a dispositivi di espansione (espansori) costituiti da lamiere di titanio dotate di elasticità. In questo modo le superfici hanno una certa mobilità, che consente loro, appunto sotto la spinta degli espansori, di avvicinarsi o allontanarsi pur rimanendo reciprocamente parallele (si veda ad esempio US 3,674,676). In particolare, al momento dell'assemblaggio negli elettrolizzatori, gli anodi sono mantenuti in posizione contratta da appositi vincoli ed assumono così una larghezza ridotta che consente di evitare danni ai diaframmi. Una volta posizionati gli anodi fra le file di catodi, i vincoli vengono estratti lasciando le superfici degli anodi libere di espandersi per effetto dell'intrinseca elasticità della struttura. L'estrazione dei vincoli non presenta

RU

difficoltà particolari in quanto l'elettrolizzatore nella fase di assiemaggio degli anodi fra le file di catodi è privo di coperchio e pertanto l'accesso agli anodi è del tutto libero.

Nonostante l'espansione di questo tipo di anodo possa essere regolata in modo da portare le superfici maggiori costituite da lamiera provviste di aperture e di rivestimento catalitico a diretto contatto con le superfici del diaframma, si preferisce nella pratica industriale mantenere una distanza di circa 3 mm, sostanzialmente per evitare i danni che potrebbero essere prodotti dal contatto fra le inevitabili asperità delle lamiere, le cui aperture sono economicamente ottenute per espansione meccanica, e il diaframma la cui durezza è piuttosto modesta. Indicativamente le lamiere espanse sono ottenute utilizzando come materiale di partenza lamiera di titanio spesse 1 mm e l'espansione è regolata in modo da produrre aperture di tipica forma romboidale le cui diagonali sono lunghe circa 10 e 15 mm. Lo spessore di 1 mm per la lamiera di partenza è necessario per garantire una sufficiente conduzione elettrica e quindi una omogenea distribuzione della corrente: a sua volta tale spessore di 1 mm impone per l'espansione meccanica le dimensioni viste per le diagonali delle aperture romboidali. Con queste dimensioni non è evitabile una parziale penetrazione della superficie degli anodi all'interno dei diaframmi con ulteriore danneggiamento della loro integrità. La distanza di sicurezza di circa 3 millimetri viene normalmente assicurata introducendo fra le superfici mobili degli anodi e i diaframmi degli spaziatori sotto forma di tondini o bottoni in materiale plastico.

Gli anodi sono inoltre dotati di mezzi di ricircolazione della salamoia aventi lo scopo di favorire il trasporto di massa dei cloruri verso il rivestimento catalitico delle superfici degli anodi in modo da favorire l'evoluzione di cloro e deprimere

NL-

quella dell'ossigeno che è un tipico sottoprodotto di reazione. Questi mezzi di ricircolazione sono costituiti da appositi condotti interni creati da lamiere introdotte all'interno degli anodi tipo "box", come descritto in US 4,138,295, o da una opportuna sagomatura degli espansori, come proposto in US 5,593,555 per anodi appunto di tipo espandibile. In US 5,066,378 è presentato un dispositivo di ricircolazione particolarmente efficiente comprendente deflettori installati sulla sommità degli anodi espandibili e collegati a tubi discendenti posizionati all'interno degli anodi stessi: i deflettori, che producono una rapida coalescenza delle bolle di cloro generate sui rivestimenti catalitici, consentono di realizzare un rapido degasaggio senza formazione di schiume e aumentano perciò l'intensità della ricircolazione della salamoia.

La distanza non nulla fra le superfici dei diaframmi e quelle degli anodi dopo espansione comporta una maggiore tensione di cella a causa della caduta ohmica nel film di salamoia situato appunto fra tali superfici: se si assume che il contenuto di gas in tale film non influenzi in modo sostanziale la resistività elettrica della salamoia, si calcola che ad una distanza di 3 mm (imposta come detto dagli spaziatori di uso comune nella pratica industriale) corrisponda una caduta ohmica di circa 0.1 volt. La caduta ohmica reale risulta considerevolmente maggiore e prossima a 0.3 volt quando il diaframma è del tipo basato su fibre di asbesto stabilizzate meccanicamente con leganti polimerici di tipo perfluorurato, tuttora largamente utilizzato. Questa situazione gravemente negativa è causata dal notevole rigonfiamento che questi tipi di diaframma subiscono quando sono posti in contatto con una soluzione acquosa, in particolare con la salamoia di esercizio a temperature dell'ordine di 80-100°C: in pratica il diaframma viene ad occupare una porzione consistente della distanza anodo-diaframma e pertanto il volume di



NL

salamoia attraverso cui avviene la migrazione ionica risulta sostanzialmente diminuito, con conseguente aumento della caduta ohmica a parità di corrente applicata. Il fenomeno, anche se presente, è minore nel caso dei più moderni diaframmi in cui, come già detto, le fibre di asbesto sono sostituite con fibre inerti, ad esempio in materiale polimerico perfluorurato e in ossido inorganico come ossido di zirconio.

Per eliminare o comunque ridurre la caduta ohmica sopra indicata sono stati messi a punto dispositivi adatti a comprimere il diaframma in modo da costringerlo a mantenere praticamente inalterato lo spessore originale. In particolare US 5,534,122 descrive elementi elastici addizionali che si prevede siano introdotti all'interno degli anodi espandibili: l'obiettivo del ritrovato è di fornire alla superfici mobili degli anodi una forza di compressione sufficiente a compensare la spinta esercitata dai diaframmi in fase di rigonfiamento impedendone in tal modo l'aumento di spessore. Il problema del danneggiamento del delicato diaframma ad opera della compressione esercitata, come visto, dalle superfici costituite da lamiera espansa forzosamente piuttosto grossolana viene risolto ricorrendo ad una struttura composita comprendente una lamiera espansa e spianata a basso spessore, ad esempio 0.3-0.5 mm, per la quale la lavorazione meccanica di espansione consente di produrre facilmente aperture romboidali con lunghezze ridotte delle diagonali, ad esempio 3 e 5 mm, fissata sulla lamiera a maggiore spessore e con aperture più ampie della tecnica corrente. Il rivestimento catalitico è applicato ad entrambe le lamiere espanse o almeno alla lamiera sottile. Con la struttura composita si assegna un ruolo specifico alle due lamiere componenti. In particolare la lamiera sottile dotata di aperture di piccole dimensioni ha lo scopo di bloccare il rigonfiamento del diaframma con l'applicazione di una forza di

m-

compressione molto più distribuita: questa caratteristica, unitamente alla regolarità della superficie sostanzialmente priva di asperità in conseguenza del trattamento di spianatura, garantisce che non si producano danni significativi ai diaframmi. Alla lamiera di maggiore spessore non spianata è affidata la funzione di distribuire al meglio la corrente elettrica e contemporaneamente di evitare le deformazioni che sarebbero inevitabili con la sola lamiera sottile. Celle di elettrolisi cloro-alcali a diaframma operanti a densità di corrente di 2000 A/m^2 ed equipaggiate con anodi dotati della struttura composita appena descritta e dei dispositivi di ricircolazione della salamoia, ad esempio secondo US 5,534,122, sono caratterizzate da una tensione inferiore di 0.1-0.15 volt rispetto alle tensioni di celle provviste di anodi e spaziatori come noto nella tecnica corrente. Questo risultato senz'altro interessante è tuttavia inferiore al valore atteso di circa 0.3 volt indicato precedentemente.

In US 4,013,525 è descritto un anodo costituito da lamine verticali aventi una larghezza di 7 mm, distanziate 4 mm fra di loro: la tensione di una cella cloro-alcali a diaframma equipaggiata con questo tipo di anodo e funzionante a 2000 A/m^2 risulta migliore di circa 0.3 volt rispetto alle tensioni delle celle basate sulla tecnologia corrente. Fra l'anodo e il diaframma è mantenuta una spaziatura di 1.5-3 mm rispetto al diaframma, evidentemente per evitare danneggiamento meccanico prodotto dal contatto con gli spigoli delle lamine. Questa spaziatura e la distanza fra le lamine piuttosto rilevante non impediscono il rigonfiamento dei diaframmi durante l'esercizio: perciò, almeno in linea di principio, è legittimo pensare che le tensioni di US 4,013,525 possano essere ulteriormente migliorate. Un esempio di ottimizzazione della struttura di un anodo verticale con superfici costituite da una molteplicità di lamine parallele è dato in US 4,642,173 e in EP 0

ML

203 224.

US 4,642,173, che descrive un anodo di uso specifico in celle per elettrometallurgia normalmente prive di separatore, considera in particolare l'effetto positivo generato dalla amplificazione della superficie di elettrolisi data dalla superficie delle lamine dotate di rivestimento catalitico a parità di ingombro esterno: in particolare è rivendicato che tale amplificazione per unità di area di ingombro esterno sia compresa fra 4 e 20, e preferibilmente fra 6 e 14.

In EP 0 203 224 è descritta una analoga struttura di elettrodo costituito da lamine parallele verticali di cui è proposta l'ottimizzazione in relazione sia all'amplificazione della superficie dotata di rivestimento catalitico sia all'allontanamento del gas sviluppato durante il funzionamento: per realizzare il secondo obiettivo è indicato che il rapporto fra la larghezza delle lamine e la loro distanza e il rapporto fra spessore delle lamine e la loro altezza devono essere mantenuti rispettivamente fra 0.8 e 1.6 e fra 0.2 e 0.7. In particolare è previsto l'uso di lamine di spessore 1-2 mm e larghezza 3-5 mm. L'elettrodo può essere utilizzato in molte applicazioni elettrochimiche e in particolare come anodo (ed eventualmente come catodo) in celle a diaframma, con gli apici delle lamine posizionati come già visto ad una certa distanza dal diaframma per prevenire danneggiamenti meccanici.

Una struttura simile adatta a funzionare come anodo in celle cloro-alcali a membrana (tuttavia utilizzabile anche in celle a diaframma) è presentata in US 5,290,410: in questo caso la struttura comprende una molteplicità di barrette verticali dotate di rivestimento catalitico e saldate su un supporto conduttivo fornito di aperture per il libero passaggio della salamoia: nella realizzazione preferita le barrette sono tondini con diametro compreso fra 0.1 e 3 mm, separati da distanze

nl

pari a 0.5-2 volte il diametro. Nel testo è indicato specificamente che l'anodo può essere posto a diretto contatto con la membrana a scambio ionico.

In US 4,469,577 è proposta una struttura costituita da lamine di opportuno profilo disposte orizzontalmente con una inclinazione rispetto al piano verticale definito dalla struttura stessa e provviste di rivestimento catalitico. Questo tipo particolare di elettrodo è stato ideato per permettere una adeguata espansione delle membrane a scambio ionico con le quali si venga a trovare in diretto contatto in celle cloro-alkali a membrana. E' evidente che questo elettrodo, analogamente ai tipi appena descritti, non può essere posto a diretto contatto con diaframmi nei quali penetrerebbe sotto la spinta dei dispositivi di espansione producendo danni meccanici con i suoi spigoli.

Dall'analisi sopra riportata della tecnologia corrente appare chiaro che i tipi di strutture elettrodiche note, sviluppate con l'intento di amplificare le superfici dotate di rivestimento catalitico e di promuovere l'allontanamento dei gas prodotti e la ricircolazione delle soluzioni elettrolitiche, non sono adatti ad essere installati come anodi in celle cloro-alkali a diaframma quando l'obiettivo è la minimizzazione del consumo energetico di produzione (kWh/tonnellata di cloro).

Questo obiettivo è alla base della presente invenzione, che in un primo aspetto è diretta ad un elettrodo per celle fornite di separatore e in particolare, anche se non esclusivamente, per celle cloro-alkali a diaframma e più in particolare ad una struttura anodica fornita di almeno una superficie mobile adatta ad essere installata in celle cloro-alkali a diaframma a diretto contatto con il diaframma stesso senza rischi di danneggiamenti meccanici.

In un secondo aspetto dell'invenzione la superficie mobile è provvista di elementi in grado di indurre una efficace ricircolazione locale di salamoia.



RL

In un terzo aspetto l'invenzione descrive un anodo per celle provviste di separatore, in particolare per celle cloro-alkali a diaframma, in grado di assicurare una sostanziale riduzione della tensione di elettrolisi.

In un quarto aspetto l'anodo dell'invenzione è caratterizzato dal fatto di produrre cloro con minori contenuti di ossigeno.

In un aspetto finale l'anodo della presente invenzione è caratterizzato da ridotti consumi di energia elettrica per tonnellata di cloro prodotto.

Questi ed altri aspetti peculiari dell'invenzione sono discussi nella presentazione che segue.

La presente invenzione è descritta facendo riferimento alle figure di seguito elencate:

- figura 1a: vista in tre dimensioni di un anodo secondo l'invenzione con le due superfici maggiori mobili costituite ciascuna da un componente a più elevato spessore e a sviluppo sostanzialmente planare risultante da una molteplicità di lamine orizzontali inclinate rispetto al piano verticale e da un ulteriore strato poroso sottile, sotto forma ad esempio di lamiera perforata, lamiera espansa, rete di fili, strato di materiale sinterizzato, applicata sul bordo esterno della molteplicità di lamine.
- figura 1b: vista laterale della sezione secondo la linea X-X di figura 1a
- figura 1c: vista dall'alto della sezione secondo la linea Y-Y di figura 1a
- figura 1d: vista in tre dimensioni della sola barra portacorrente provvista di espansori
- figura 2a: vista frontale di una realizzazione particolare della struttura a lamine della figura 1a
- figura 2b: vista laterale della sezione secondo la linea W-W della figura 2a

nu-

- figura 3a: vista in tre dimensioni di un anodo secondo l'invenzione con le due superfici maggiori mobili costituite ciascuna da un componente a più elevato spessore e a sviluppo sostanzialmente planare risultante da una molteplicità di lamine verticali e da un ulteriore strato poroso sottile, ad esempio sotto forma di lamiera perforata, lamiera espansa, rete di fili, strato di materiale sinterizzato, applicata sul bordo esterno della molteplicità di lamine
- figura 3b: vista laterale della sezione secondo la linea K-K di figura 3a
- figura 3c: vista dall'alto della sezione secondo la linea Z-Z di figura 3a
- figura 4a: vista in tre dimensioni di una ulteriore realizzazione dell'anodo dell'invenzione con le due superfici maggiori mobili costituite ciascuna da una lamiera porosa di più elevato spessore, ad esempio una lamiera perforata, lamiera espansa, rete di fili, strato di materiale sinterizzato, con applicata una seconda lamiera sottile porosa, anch'essa sotto forma di lamiera perforata, lamiera espansa, rete di fili, strato di materiale sinterizzato
- figura 4b: vista laterale della sezione secondo la linea S-S di figura 4a
- figura 4c: vista dall'alto della sezione secondo la linea T-T di figura 4a

Per quanto il ritrovato sia rappresentato da una struttura di elettrodo adatta ad essere installata con vantaggio come anodo e/o come catodo su vari tipi di celle provviste di separatore, nel seguito per maggiore semplicità di descrizione, ma senza per questo voler limitare gli scopi della presente invenzione, si farà riferimento all'impiego di tale struttura come anodo in celle cloro-alcali a diaframma che costituiscono un settore di applicazione di notevole interesse industriale.

Gli inventori, nella loro ricerca di una struttura di anodo adatta a funzionare in celle cloro-alcali a diaframma con bassa tensione, ridotto contenuto di ossigeno nel

cloro e minore consumo energetico per tonnellata di prodotto e senza rischi di danneggiamento dei diaframmi hanno sperimentato i tipi innovativi di struttura anodica descritti di seguito.

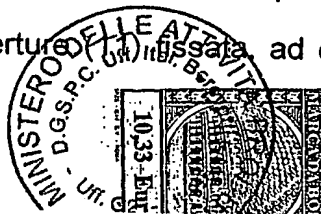
Il primo tipo di struttura è rappresentato in una vista tridimensionale in figura 1a, nella quale (1) indica la barra portacorrente costituita da un cuore in metallo altamente conduttivo come il rame dotato di un rivestimento esterno in metallo resistente alla corrosione come titanio, niobio, tantalio, (2) il piede della barra fornito di porzione filettata per consentire il fissaggio sulla piastra anodica di supporto (non raffigurata), (3) gli espansori consistenti in elementi elastici che permettono di mantenere le due superfici maggiori in posizione contratta, cioè aderenti alla barra portacorrente, durante l'assemblaggio della cella e di portarle in posizione espansa, cioè lontane dalla barra portacorrente e in diretto contatto con la superficie dei diaframmi (non mostrata) durante il funzionamento come noto ai tecnici del campo, (4) la molteplicità di lamine orizzontali parallele che sono fissate a barre di supporto (6) a loro volta fissate alle estremità degli espansori che formano una delle due superfici maggiori, l'altra superficie essendo schematizzata dal contorno (10), (5) lo strato poroso sottile rappresentato da una lamiera espansa e spianata fissata, ad esempio per saldatura, agli apici delle lamine (4). Nei dettagli delle figure 1b e 1c sono schematizzate le due sezioni dell'anodo di figura 1a secondo le linee X-X e Y-Y rispettivamente come vista laterale e vista dall'alto. Per la migliore comprensione in figura 1d è raffigurata in tre dimensioni la barra portacorrente (1) provvista di parte terminale (2) e di espansori (3) privati delle superfici maggiori. Per il migliore funzionamento l'anodo di figura 1a è preferibilmente dotato degli ulteriori elementi di espansione descritti in US 5,534,122.

N

Nelle figure 2a e 2b è mostrata una realizzazione particolare della molteplicità di lamine di figura 1a rispettivamente in una vista frontale e in una vista laterale della sezione secondo la linea W-W. In questa realizzazione le lamine orizzontali sono ottenute praticando su una lamiera (7) tagli di opportuna lunghezza in file orizzontali parallele e sfalsate e deformando successivamente la lamiera in corrispondenza dei tagli in modo da formare la molteplicità di lamine nota come "geometria a tapparella". Il vantaggio di questa struttura è dato dalla procedura di fabbricazione molto rapida che non richiede l'assiemaggio di lamine separate. Sulla lamiera dotata di aperture è fissata la lamiera sottile espansa e spianata (5), come già visto per l'anodo di figura 1a. L'insieme lamiera (7) e lamiera sottile (5) è a sua volta fissato agli espansori (non raffigurati) come visto nel caso dell'anodo di figura 1a.

La figura 3a riproduce una vista in tre dimensioni di una realizzazione di struttura anodica, in cui (1) indica come già visto la barra portacorrente fornita di piede filettato (2) per il fissaggio alla lastra anodica di supporto (non raffigurata), (3) gli espansori, (8) una molteplicità di lamine verticali supportate dalle barre orizzontali (9), fissate alle barre di supporto (6), a loro volta fissate agli espansori (3); ancora una volta, l'altra superficie maggiore è schematizzata dal contorno (10). La molteplicità di lamine verticali (8) sostiene infine la lamiera sottile, espansa e spianata (5). Le figure 3b e 3c mostrano rispettivamente una vista laterale e una vista dall'alto delle due sezioni di figura 3a secondo le linee K-K e Z-Z.

Infine la figura 4a riporta una vista in tre dimensioni di una ulteriore realizzazione di struttura anodica in cui le parti comuni alle precedenti realizzazioni sono indicate con gli stessi numeri di identificazione: il componente a più elevato spessore è costituito da una lamiera fornita di aperture (1) fissata, ad esempio



Nle

per saldatura, alla lamiera sottile (5) già vista. Le figure 4b e 4c mostrano rispettivamente una vista laterale e una vista dall'alto delle due sezioni di figura 4a secondo le linee S-S e T-T.

Le strutture di anodo descritte sono state installate in celle a diaframma di laboratorio aventi area attiva di larghezza 13 centimetri e altezza 100 centimetri, equipaggiate con i diaframmi a base di fibra di asbesto stabilizzata da politetrafluoroetilene come legante depositati su catodo costituito da una rete di fili di acciaio al carbonio descritti negli esempi di US 5,534,122. Le celle sono state fatte funzionare con una densità di corrente di 2500 A/m^2 , a $90-95^\circ\text{C}$, con una alimentazione di salamoia depurata contenente 315 g/l di cloruro di sodio e 0.5 mg/l di calcio + magnesio e con un elettrolita in uscita contenente circa 125 g/l di soda caustica e circa 190 g/l di cloruro di sodio residuo. Le strutture anodiche utilizzate avevano le seguenti caratteristiche geometriche:

- Tipo A: lamine orizzontali del tipo raffigurato in figura 2a, ottenute praticando su una lamiera spessa 1 millimetro tagli lunghi 15 millimetri, in file orizzontali parallele e sfalsate, distanti fra di loro 2.5 millimetri e quindi deformando la lamiera così preintagliata in corrispondenza di ciascuno dei tagli, in modo da formare una molteplicità di lamine secondo la geometria nota come "a tapparella", con le lamine inclinate di 30° rispetto al piano verticale. Lamiera sottile ottenuta da lamiera avente spessore di 0.5 millimetri, espansa e spianata con formazione di aperture romboidali aventi diagonali uguali a 3 e 5 millimetri.

- Tipo B: lamine verticali del tipo raffigurato in figura 3a, con larghezza 4 millimetri, spessore 1 millimetro, spaziatura 4 millimetri. Lamiera sottile analoga a quella utilizzata nella struttura anodica di tipo A

- Tipo C utilizzato come struttura di riferimento, costituita secondo quanto

Rb

descritto in US 5,534,122 dalla sovrapposizione di una lamiera sottile analoga a quella utilizzata per i tipi A e B su una lamiera ricavata per espansione senza spianatura di una lamiera spessa 1 millimetro con aperture romboidali aventi diagonali rispettivamente di 10 e 15 millimetri (figura 4a).

Il rivestimento catalitico utilizzato, basato sulla formulazione comunemente utilizzata per anodi per celle cloro-alcali a diaframma e costituita da una miscela di ossidi di rutenio e titanio, era applicato alla sola lamiera sottile (anodi A1, B1), alla lamiera sottile e alle lamine (anodi A2, B2), alle sole lamine (anodi A3 e B3). Per quanto concerne il tipo C, il rivestimento era applicato almeno alla lamiera sottile (C1) o ad entrambe le lamiere, sottile e a più elevato spessore (C2).

I risultati ottenuti sono così riassumibili:

- anodo A1. Tensione di cella: 2.9 volt in lenta salita nel tempo fino a 3.2 volt dopo 250 ore di funzionamento, senza ulteriore variazione fino al termine della sperimentazione (780 ore), contenuto di ossigeno nel cloro: circa costante intorno a 3.5%
- anodo A2. Tensione di cella: 2.9 volt in lenta salita fino a 3.0 volt dopo 200 ore di funzionamento, senza ulteriore variazione fino al termine della sperimentazione (850 ore), contenuto di ossigeno nel cloro: oscillante con un valore medio di 3.2%
- anodo A3. Tensione di cella: 3.0 volt praticamente costante nell'arco della sperimentazione (990 ore), contenuto di ossigeno nel cloro: circa 2%
- anodo B1. Tensione di cella: 2.8 volt in costante ascesa fino a 3.1 volt nelle prime 200 ore di funzionamento, senza ulteriore variazione fino a disassemblaggio della cella (770 ore), contenuto di ossigeno nel cloro: circa 3.3%, con fluttuazioni di piccola entità

RL

- anodo B2. Tensione di cella: 2.8 volt in salita fino a 3.0 volt, valore rimasto all'incirca invariato fino al termine della prova (770 ore), contenuto di ossigeno nel cloro: circa 3.1%

- anodo B3. Tensione di cella: 2.9 volt praticamente invariata nell'arco della prova (1050 ore), contenuto di ossigeno nel cloro: 1.8%

- anodi C1 e C2. Tensione di cella: 2.9 volt con aumento fino a 3.3 volt dopo 150 ore senza ulteriore apprezzabile variazione fino al termine della sperimentazione (750 ore), contenuto di ossigeno nel cloro: 3.7%, all'incirca costante nel tempo

La situazione risultante dalla sperimentazione è in linea di principio piuttosto sorprendente, poiché per quanto riguarda le tensioni i migliori risultati dovrebbero essere ottenuti con gli anodi tipo A2 e B2, dotati chiaramente di una maggiore superficie complessiva con rivestimento catalitico. In effetti ciò accade con le tensioni iniziali che tuttavia aumentano nel tempo fino a valori all'incirca simili a quelli delle celle equipaggiate con anodi di tipo A3 e B3. Un simile comportamento può forse essere spiegato assumendo che per effetto della pressione esercitata dai dispositivi di espansione si abbia una sia pur moderata penetrazione della lamiera sottile nella superficie del diaframma: in questo modo parte della sua superficie con il relativo rivestimento catalitico verrebbe schermata. Inoltre il contatto fra rivestimento e diaframma potrebbe introdurre bolle di ossigeno nel diaframma (il cloro dovrebbe essere assorbito dall'alcalinità che diffonde dal lato catodico) in grado di ostacolare almeno in parte il passaggio della corrente elettrica. Un ulteriore fattore negativo è probabilmente rappresentato da disuniformità di distribuzione della corrente che tende a concentrarsi all'interno del diaframma in corrispondenza delle maglie della lamiera sottile quando queste

sono in contatto con il diaframma o addirittura in parziale penetrazione al suo interno. In pratica dopo un certo periodo, dipendente dalle condizioni di funzionamento e dalla natura del diaframma, il comportamento degli anodi tipo A2 e B2 finirebbe per coincidere con quello degli anodi A3 e B3 in cui il rivestimento catalitico è applicato unicamente sulle lamine.

Quanto detto permette anche di capire il funzionamento degli anodi A1 e B1 che è chiaramente il peggiore: in questo caso il fatto di avere limitato l'applicazione del rivestimento catalitico alla sola lamiera sottile comporta che gli effetti negativi della schermatura e della parziale ostruzione del passaggio di corrente siano massimi, non potendo entrare in gioco l'azione compensatrice del rivestimento catalitico, di cui le lamine sono prive.

Per quanto riguarda gli anodi A3 e B3, sarebbe ovvio attendersi un valore di tensione relativamente elevato a causa della maggiore caduta ohmica nella salamoia, visto che la superficie delle lamine provvista di rivestimento catalitico è situata ad una distanza dal diaframma corrispondente allo spessore della lamiera sottile. In realtà la corrente si ripartisce lungo la superficie laterale delle lamine cosicché la sua densità diminuisce rapidamente all'aumentare della distanza dal diaframma con una parallela diminuzione della caduta ohmica, che risulta così sostanzialmente inferiore rispetto ai valori attesi.

Il migliore comportamento degli anodi della famiglia B rispetto agli analoghi della famiglia A è un probabile indice di migliore ricircolazione della salamoia con la struttura a lamine verticali rispetto a quella con lamine orizzontali: la migliore ricircolazione determina in effetti un più rapido ricambio di salamoia anche nelle aree più schermate, con un favorevole impatto sulla tensione complessiva di funzionamento.



Oltre ai valori di tensione sono di grande interesse pratico i contenuti di ossigeno nel cloro: l'ossigeno è in effetti un sottoprodotto la cui formazione assorbe inutilmente energia determinando di conseguenza un aumento dei consumi di energia per tonnellata di cloro. Inoltre livelli eccessivi di ossigeno possono causare problemi nei processi a valle dove il cloro viene utilizzato.

Il maggiore contenuto di ossigeno nel cloro caratteristico di tutti gli anodi A1, A2, B1, B2 può forse essere spiegato tenendo presente che una certa porzione della soda caustica retromigra verso il comparto anodico creando un profilo di pH tendenzialmente alcalino all'interno del diaframma in grado di estendersi probabilmente anche al film di salamoia aderente alla superficie del diaframma stesso. La lamiera sottile dotata di rivestimento catalitico e mantenuta in contatto con il diaframma dai dispositivi di espansione si trova in pratica in immediato contatto con salamoia alcalina: ne consegue una facilitata evoluzione di ossigeno fino ai livelli relativamente elevati registrati nella sperimentazione. Lo sviluppo di ossigeno è inoltre intensificato se la lamiera sottile penetra sia pure parzialmente all'interno della superficie del diaframma.

Nel caso degli anodi A3 e B3 la lamiera sottile, o struttura equivalente come ad esempio una rete di fili di uguale spessore, è priva di rivestimento catalitico che è applicato unicamente alle lamine dove l'alcalinità non può giungere essendo dispersa dalla turbolenza locale. Il fatto che il contenuto di ossigeno nel cloro risulti inferiore con l'anodo di tipo B3 rispetto a quello A3 si può forse giustificare con la maggiore turbolenza locale sostenuta dalle lamine verticali rispetto a quelle orizzontali.

Come detto precedentemente il contenuto di ossigeno nel cloro riveste particolare importanza in quanto influenza direttamente il consumo di energia per tonnellata di

M-

cloro prodotto. In particolare, trascurando altri fattori di perdita di rendimento, questo consumo risulta pari a 2300 kWh per l'anodo B3, miglior tipo fra quelli utilizzati, da confrontare con il consumo di 2450 kWh relativo all'anodo B2, che rappresenta la seconda migliore prestazione.

Per quanto riguarda gli anodi C1 e C2 (tecnica nota) il relativo comportamento (consumo energetico: 2650 kWh) è chiaramente meno valido di quelli esibiti rispettivamente dai tipi A1, A2, A3, B1, B2 e B3. Questo risultato è ben interpretabile alla luce delle ipotesi di funzionamento precedentemente esposte, in particolare alla luce della meno efficace ricircolazione locale sostenuta dalle maglie della rete a maggiore spessore rispetto a quella caratteristica delle lamine orizzontali e verticali. Una ricircolazione meno efficiente si traduce in un minore ricambio di salamoia nelle aree più schermate della struttura con un conseguente impoverimento di cloruri che è causa di più elevate tensioni e di maggiore contenuto di ossigeno nel cloro.

A scopo di completamento della sperimentazione gli inventori hanno anche verificato il funzionamento di una struttura anodica, identificata come C3, analoga a quella di C1 e C2, con la differenza dell'applicazione del rivestimento catalitico limitata alla sola lamiera a maggiore spessore. Si è registrata una tensione di cella di 3.1 volt senza apprezzabili variazioni nel tempo di prova (800 ore) con un contenuto di ossigeno nel cloro in leggera salita dall'iniziale 2.4 % al finale 2.5 %. Pertanto, questo anodo, anche se caratterizzato da prestazioni non particolarmente brillanti ma pur sempre superiori a quelle degli anodi di tipo C1 e C2 della tecnica nota, può a tutti gli effetti essere considerato come una realizzazione della presente invenzione, anche se non preferita.

In conclusione, gli anodi secondo la presente invenzione, costituiti da uno strato

NL

sottile poroso, come ad esempio una lamiera provvista di aperture e spianata, accoppiato ad un componente poroso a maggiore spessore in grado di promuovere la ricircolazione locale di salamoia, come ad esempio una molteplicità di lamine orizzontali o verticali, con il rivestimento catalitico applicato unicamente a tale componente, realizzano in modo soddisfacente gli obiettivi posti inizialmente di bassa tensione di cella, basso contenuto di ossigeno nel cloro, contatto con i diaframmi di celle cloro-alcali senza rischi apprezzabili di danneggiamento meccanico.

Numerose variazioni della presente invenzione sono possibili, come certamente risulta chiaro agli esperti nel campo. Se ne elencano alcune a scopo esemplificativo:

- I vantaggi che caratterizzano gli anodi costituiti da una lamiera sottile espansa e spianata (o struttura planare equivalente come ad esempio una rete di fili) e da una struttura diretta a favorire la ricircolazione locale di salamoia, sono ottenibili con variazioni solo marginali anche quando i diaframmi sono privi di asbesto e sono costituiti da fibre inerti, ad esempio di polimero fluorurato come politetrafluoroetilene e/o di materiale inorganico come ossido di zirconio, stabilizzate da leganti chimicamente resistenti nelle condizioni di esercizio delle celle cloro-alcali a diaframma.
- La lamiera sottile o struttura equivalente può essere costruita in metallo o in polimero, preferibilmente idrofilizzato per prevenire l'adesione di bolle di gas.
- La lamiera sottile o struttura equivalente può avere una spessore compreso fra 0.1 e 1 millimetri, preferibilmente fra 0.3 e 0.5 millimetri.
- La lamiera sottile può avere un rapporto fra luce delle aperture e area occupata dal materiale di costruzione almeno uguale al 50%, preferibilmente

NL

almeno uguale al 70%, ancor più preferibilmente uguale almeno al 90%. Valori elevati del rapporto permettono di evitare che si creino concentrazioni locali di corrente con un indebito aumento delle cadute ohmiche. Misure tipiche, tuttavia non limitative, sono: larghezza delle porzioni di materiale di costruzione 0.2-0.8 millimetri, ad esempio 0.5 millimetri, aperture romboidali con diagonali minore e maggiore lunghe rispettivamente da 1 a 5 e da 3 a 7 millimetri, ad esempio 3 e 5 millimetri.

- La lamiera sottile può essere disposta direttamente sui diaframmi anziché essere fissata alla struttura anodica. In questo caso la pressione esercitata dalla struttura anodica sotto la spinta dei dispositivi di espansione determina l'intimo contatto fra struttura stessa e lamiera sottile, necessario per il funzionamento dell'anodo dell'invenzione.

- Le strutture dirette a promuovere la ricircolazione locale di salamoia sono preferibilmente costituite da lamine verticali o orizzontali il cui spessore, spaziatura e larghezza devono essere ottimizzate in relazione alle condizioni operative, in particolare la densità di corrente impiegata, e al tipo di diaframma. In linea di principio, considerando anche l'utilità di realizzare la maggior superficie possibile dotata di rivestimento e la migliore suddivisione della corrente elettrica, risultano favorevoli le strutture costituite da lamine a basso spessore e a piccola spaziatura. Per facilitare la costruzione è presumibile che gli spessori minimi debbano essere di circa 0.3 millimetri, e le spaziature minime di circa 1 millimetro, mentre la larghezza è limitata dalla larghezza ammissibile per l'anodo, che sia pure in posizione contratta deve poter essere inserito agevolmente fra le dita catodiche delle celle. Negli esempi sono state descritte strutture comprendenti lamine orizzontali di 15 millimetri ricavate per deformazione da una lamiera spessa 1



millimetro, ma lunghezze differenti, ad esempio comprese tra 5 e 30 millimetri per lamine ricavate da lamiera con spessore compreso tra 0.3 e 2 millimetri sono egualmente utilizzabili. È stata altresì descritta una spaziatura ottimale di 2.5 millimetri, ma valori compresi tra 1 e 5 millimetri consentono ugualmente di praticare l'invenzione in modo vantaggioso. Per quanto riguarda la struttura a lamine verticali, sono state descritte lamine spesse 1 millimetro, con larghezza e spaziatura pari a 4 millimetri, ma sarebbero egualmente utilizzabili spessori da 0.3 a 2 millimetri per lamine di larghezza e spaziatura comprese tra 2 e 10 millimetri.

- Con gli anodi di dimensioni industriali dell'ordine di $0.7-1 \text{ m}^2$ per ogni faccia è probabilmente difficile esercitare una pressione uniforme sui diaframmi le cui superfici possono presentare difetti di planarità. Per ovviare a questo problema l'anodo è vantaggiosamente suddiviso in sezioni separate, ciascuna fissata agli espansori: l'elasticità degli espansori consente un minimo di brandeggio che facilita un più uniforme contatto, e quindi una migliorata ripartizione della compressione, con diaframmi anche caratterizzati da sensibili irregolarità di planarità.

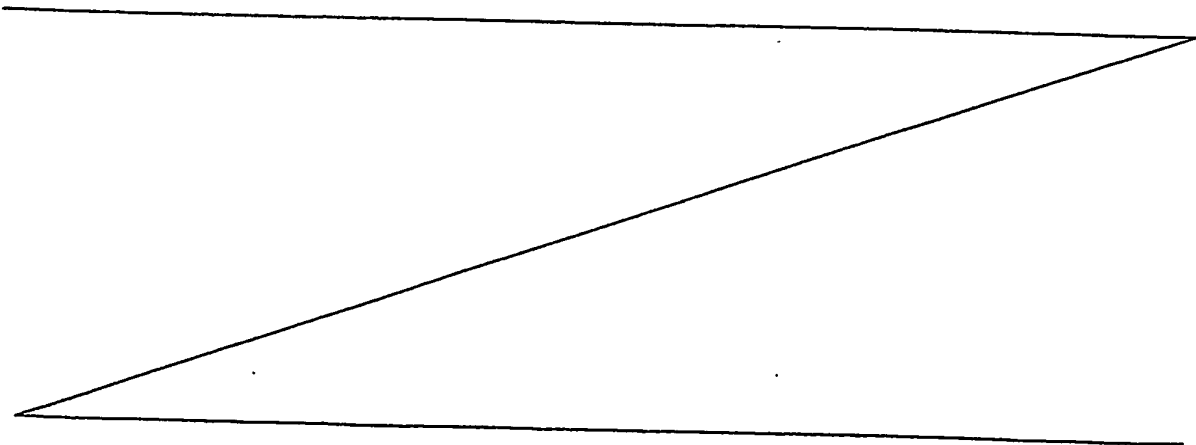
La presente invenzione non riguarda unicamente anodi di nuova costruzione, poiché la struttura costituita preferibilmente dai pannelli di lamine verticali o orizzontali può anche essere agevolmente installata su anodi già utilizzati: la relativa procedura prevede il distacco della vecchia lamiera espansa il cui rivestimento catalitico è esaurito, la pulitura delle parti terminali degli espansori da residui delle precedenti saldature, la costruzione dei pannelli costituiti da lamine fissate a barre di supporto e dotate di rivestimento catalitico, la saldatura dei pannelli alle parti terminali degli espansori, con una fase finale rappresentata ad esempio dalla saldatura nel caso la lamiera sottile sia realizzata in metallo.

Ni

Una procedura del tutto analoga viene seguita quando gli anodi di nuova costruzione hanno perso attività catalitica dopo prolungato esercizio. In alternativa, è pensabile di ricostituire l'attività catalitica distaccando la sola lamiera sottile e fissando al suo posto una lamiera espansa di elevato spessore dotata di rivestimento catalitico e su di questa in posizione prospiciente i diaframmi una lamiera sottile o rete equivalente priva di rivestimento catalitico. Questa struttura composita corrisponde al tipo di elettrodo identificato precedentemente come C3: in questo caso, però, le prestazioni dovrebbero risultare migliorate dalla presenza della retrostante struttura a lamine che, anche se con rivestimento catalitico esaurito, promuove pur sempre una efficace ricircolazione locale, decisiva come si è visto per mantenere a bassi valori la tensione di cella e il contenuto di ossigeno nel cloro.

La presente descrizione non sarà intesa come limitante l'invenzione, che può essere praticata secondo ulteriori realizzazioni differenti senza discostarsene dagli scopi, e la cui portata è univocamente definita dalle rivendicazioni allegate.

Nella descrizione e nelle rivendicazioni della presente domanda, la parola "comprendere" e le sue variazioni quali "comprendente" e "comprende" non sono intese ad escludere la presenza di altri elementi o componenti aggiuntivi.



RIVENDICAZIONI

1. Una struttura elettrodica per cella di elettrolisi divisa da un separatore in un comparto anodico e un comparto catodico, comprendente almeno una superficie mobile adatta ad essere portata in contatto con il separatore e provvista di un componente di maggiore spessore a sviluppo sostanzialmente planare sovrapposto ad una lamiera sottile provvista di aperture o ad una rete sottile di fili, ed un rivestimento catalitico applicato unicamente a detto componente di maggiore spessore.
2. La struttura della rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto di essere una struttura anodica ove il separatore è un diaframma o una membrana per cella cloro-alkali e detto rivestimento catalitico comprende un catalizzatore per sviluppo di cloro.
3. La struttura della rivendicazioni 1 o 2 ove detto componente di maggiore spessore è costituito da una molteplicità di lamine verticali e parallele.
4. La struttura della rivendicazione 3 ove dette lamine verticali hanno larghezza compresa tra 2 e 10 millimetri, spessore compreso tra 0.3 e 2 millimetri e spaziatura compresa tra 2 e 10 millimetri.
5. La struttura della rivendicazioni 1 o 2 ove detto componente di maggiore spessore è costituito da una molteplicità di lamine orizzontali e parallele.
6. La struttura della rivendicazione 5 ove dette lamine hanno spessore di almeno 0.3 millimetri e sono reciprocamente distanziate di almeno 1 millimetro.
7. La struttura della rivendicazione 5 ove dette lamine orizzontali sono disposte in file parallele e sfalsate distanti fra di loro da 1 a 5 millimetri, ciascuna di dette lamine essendo lunga da 5 a 30 millimetri, dette lamine ricavate per deformazione di una lamiera spessa da 0.3 a 2 millimetri.

nl

8. La struttura delle rivendicazioni 1 o 2 ove detto componente di maggiore spessore è costituito da una lamiera provvista di aperture.
9. La struttura della rivendicazione 8 ove detta lamiera provvista di aperture è una lamiera espansa non spianata.
10. La struttura delle rivendicazioni precedenti ove detta lamiera sottile provvista di aperture è una lamiera espansa spianata o una lamiera perforata o uno strato poroso sinterizzato.
11. La struttura della rivendicazione 10 ove detta lamiera espansa e spianata è spessa da 0.2 a 0.8 millimetri ed è provvista di aperture romboidali con diagonale maggiore compresa tra 3 e 7 millimetri e diagonale minore compresa tra 1 e 5 millimetri.
12. La struttura delle rivendicazioni precedenti ove detta lamiera sottile provvista di aperture ha il rapporto fra luce delle aperture e area geometrica totale almeno uguale a 0.5.
13. La struttura della rivendicazione 12 ove detto rapporto fra luce delle aperture e area geometrica totale è almeno uguale a 0.9.
14. La struttura delle rivendicazioni precedenti ove detta lamiera sottile provvista di aperture è prodotta con un metallo resistente alla corrosione o un materiale polimerico stabile nelle condizioni di esercizio di detta cella.
15. La struttura della rivendicazione 14 ove detto metallo resistente alla corrosione è costituito da titanio o lega di titanio.
16. La struttura della rivendicazione 14 ove detto materiale polimerico è costituito da un polimero fluorurato opzionalmente idrofilizzato.
17. La struttura delle rivendicazioni precedenti ove detta lamiera sottile provvista di aperture o rete sottile di fili è fissata a detto componente di maggiore



spessore.

18. La struttura delle rivendicazioni precedenti ove detta lamiera sottile provvista di aperture o rete sottile di fili è disposta a contatto del separatore.

19. Una cella cloro-alkali a membrana o a diaframma che comprende almeno una struttura delle rivendicazioni precedenti.

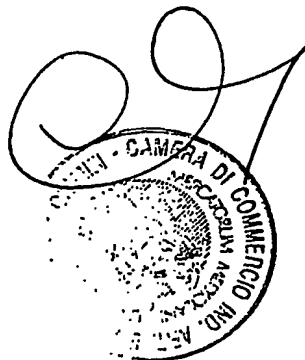
20. Un processo di elettrolisi cloro-alkali condotto nella cella della rivendicazione 19 caratterizzato dal fatto di avere una tensione non superiore a 3 volt alla densità di corrente di 2500 A/m^2 ed un contenuto di ossigeno nel cloro non superiore al 2%.

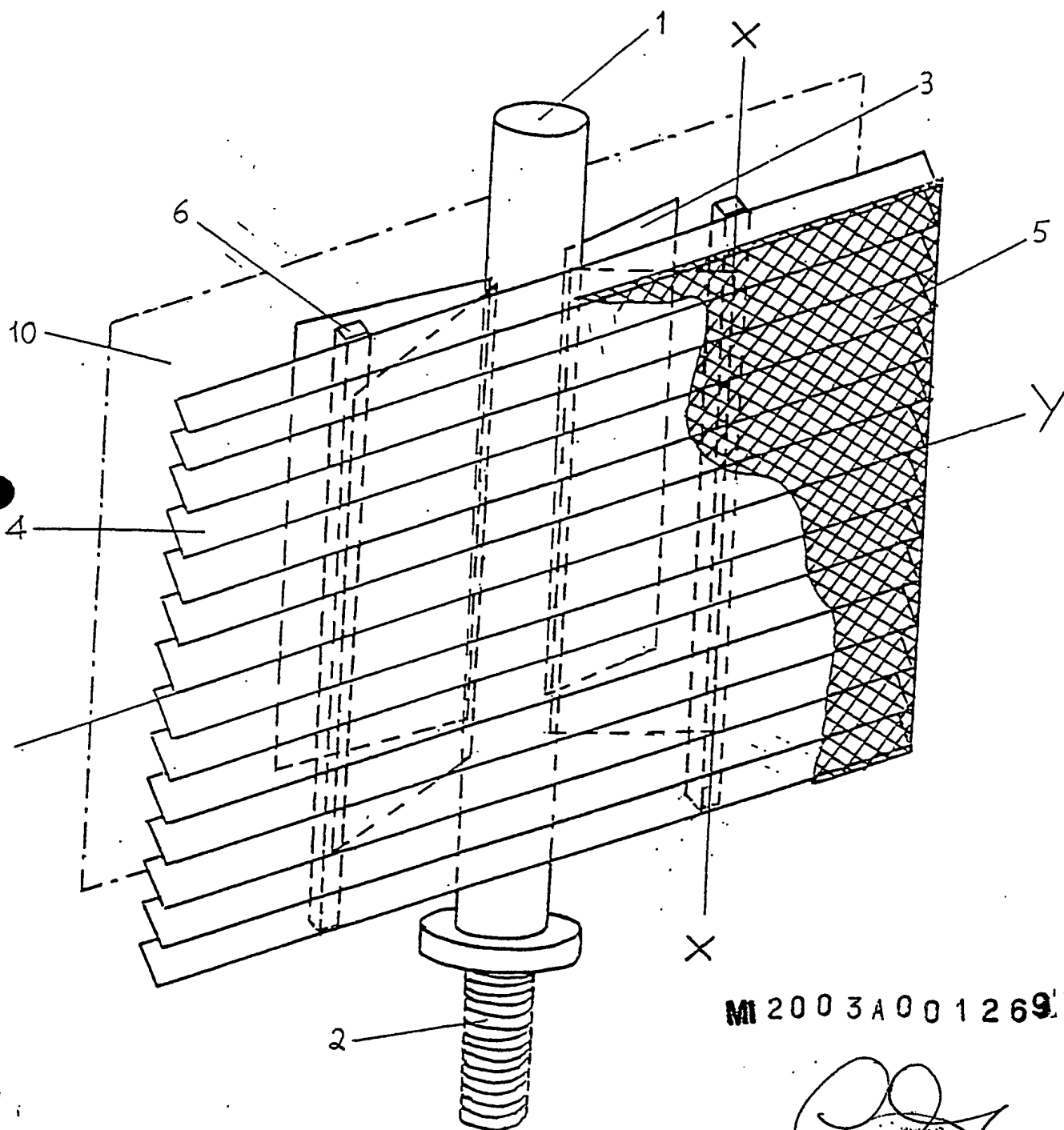
21. Una struttura elettrodica per cella di elettrolisi sostanzialmente come descritto con riferimento alle figure annesse.

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

n. C.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato





MI 2003A001269

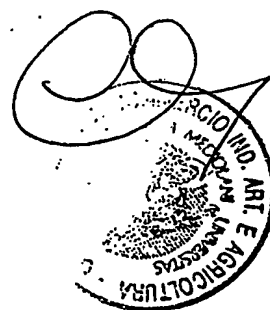


FIGURA 1a

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

n. C.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

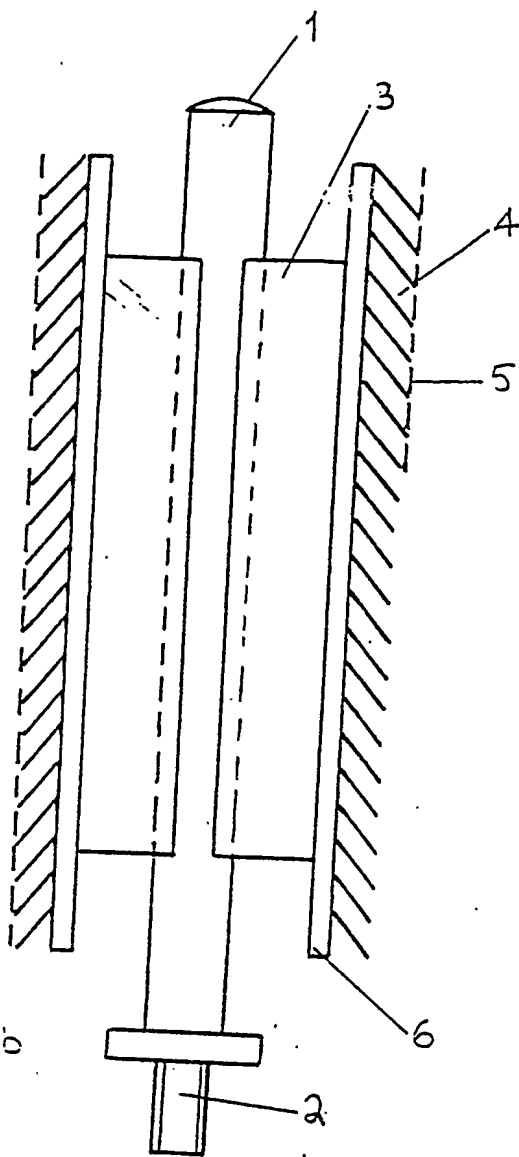


FIGURA 1b

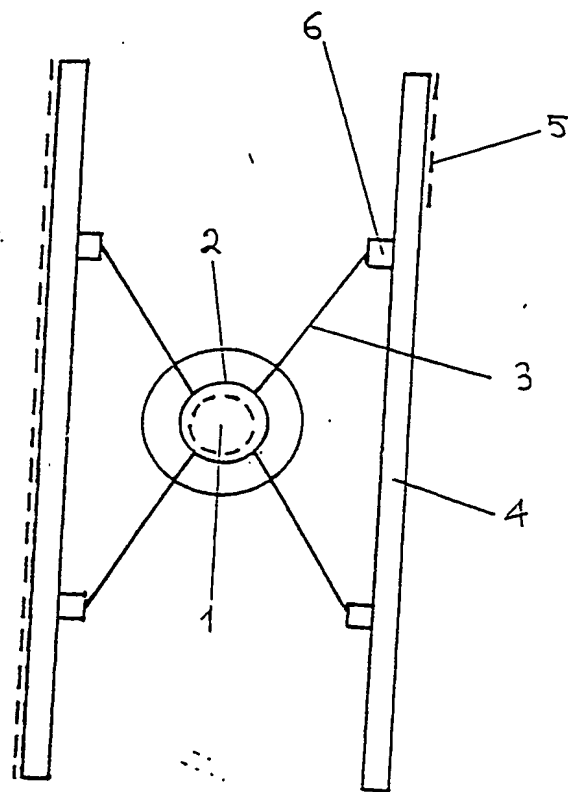
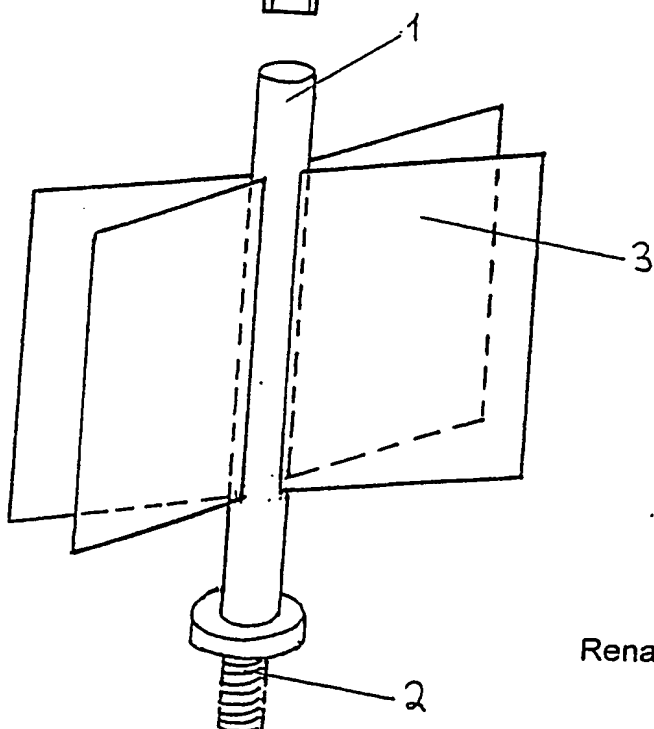


FIGURA 1e



MI 200.31001269

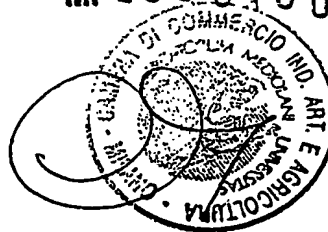
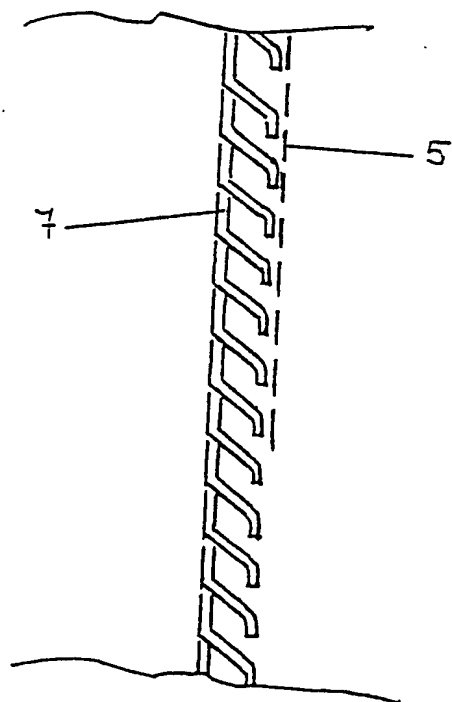
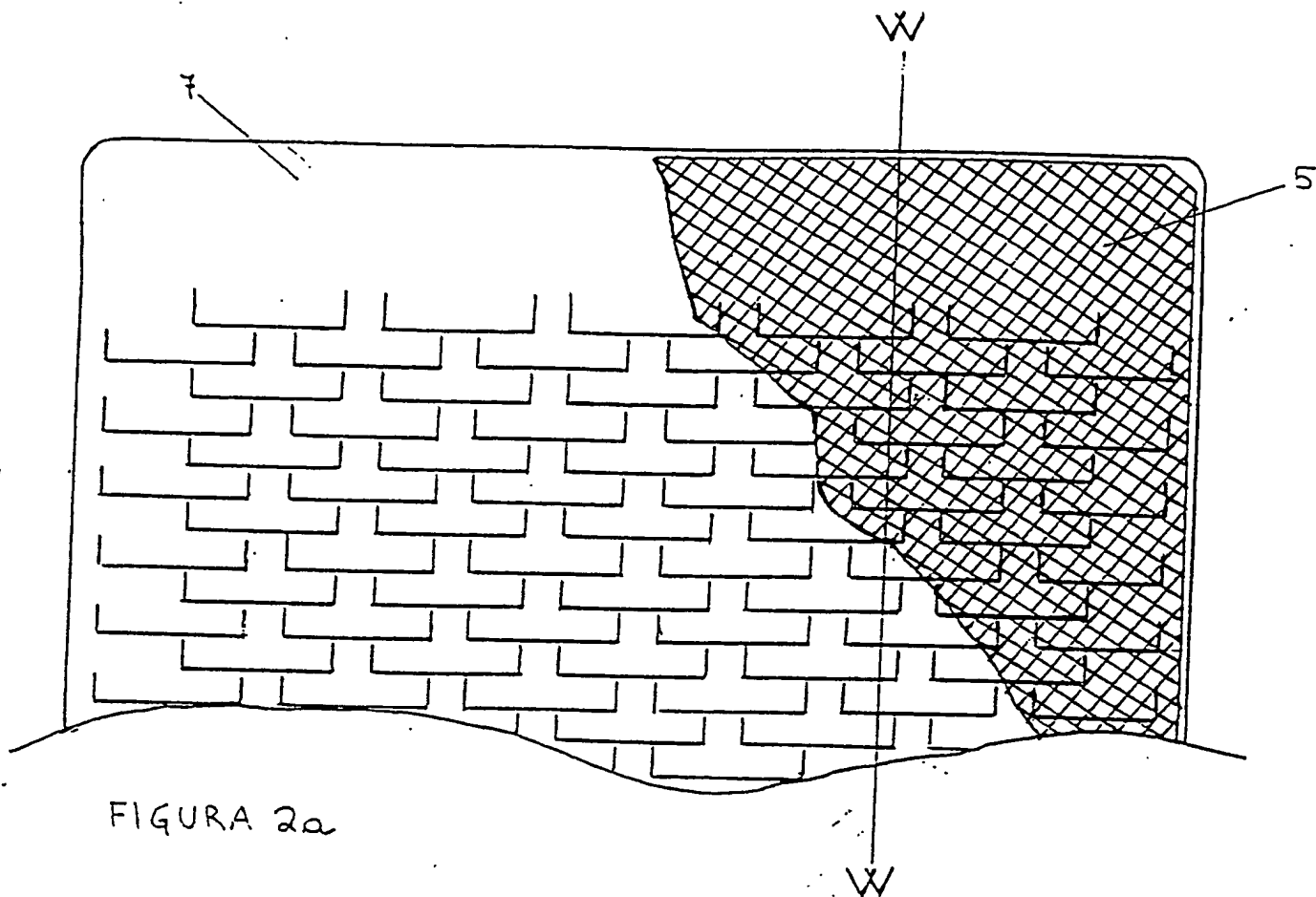


FIGURA 1d

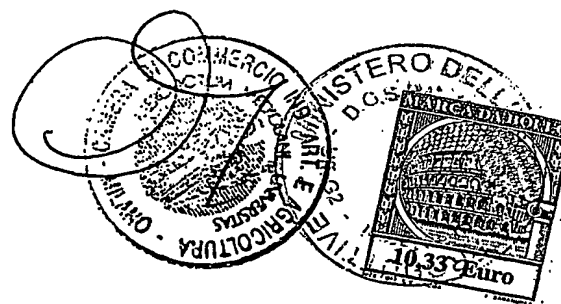
DE NORA ELETTRODI S.p.A.

N. C.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato



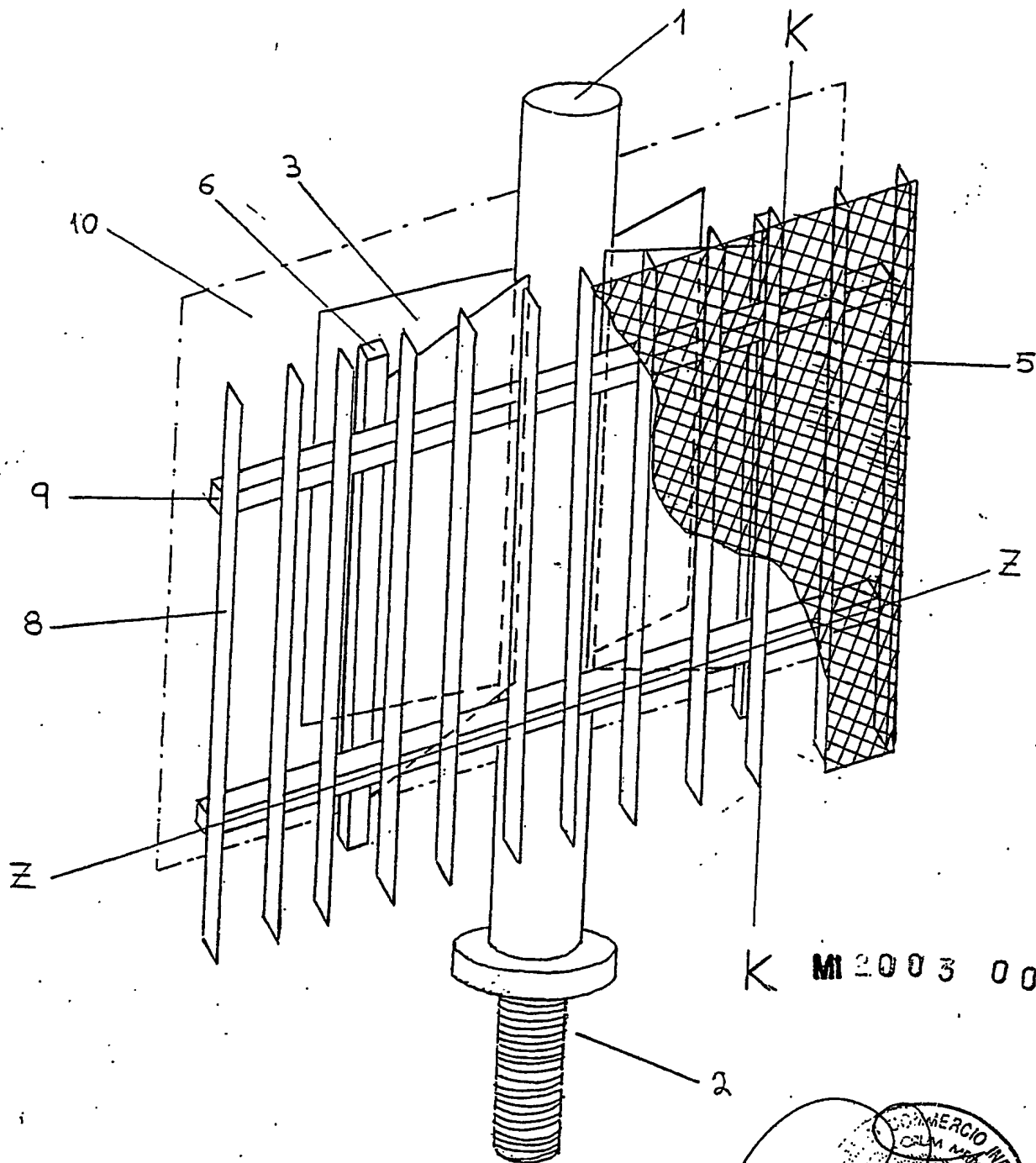
MI 0034001269



DE NORA ELETTRODI S.p.A.

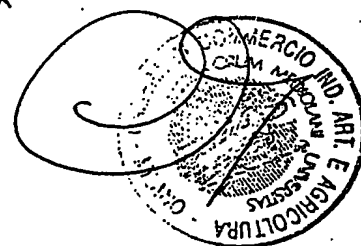
n. C.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato



K MI 2003 001269

FIGURA 3a



DE NORA ELETTRODI S.p.A.

n. *Lu*

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

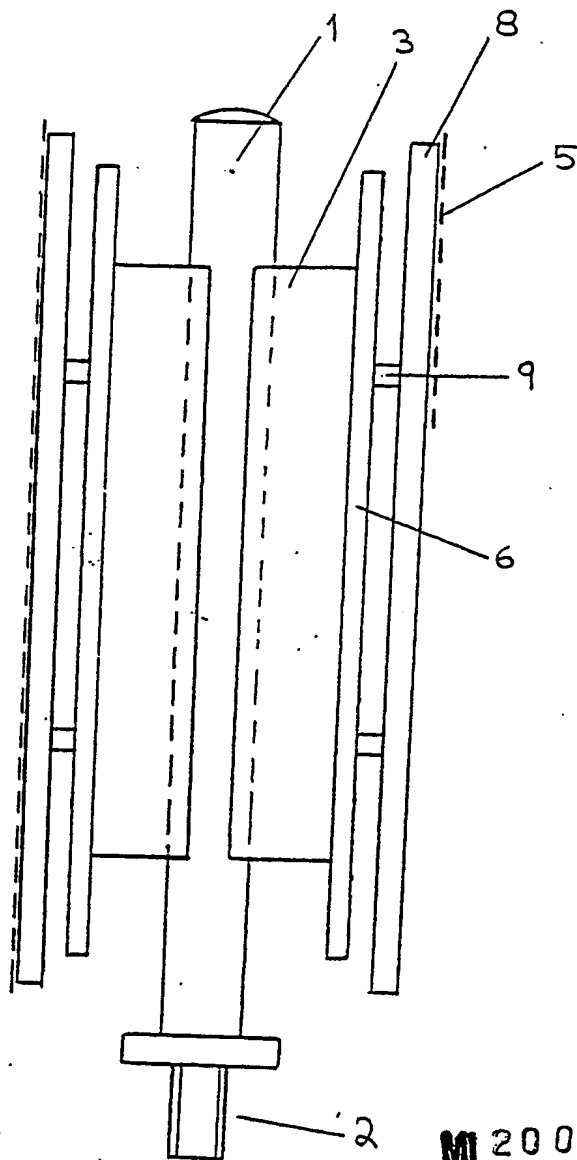


FIGURA 3b

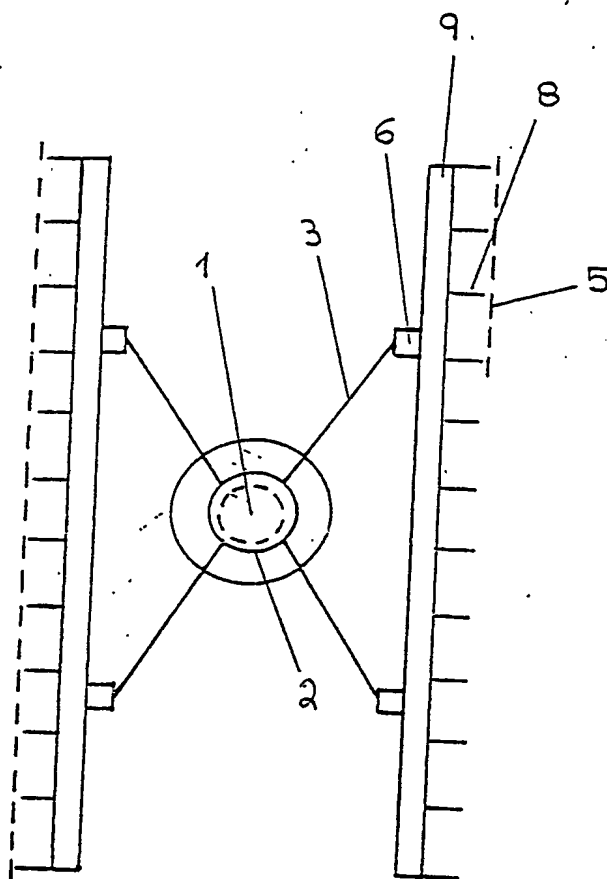
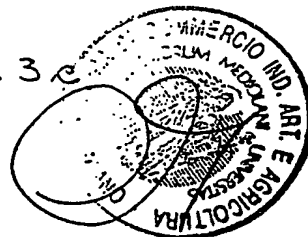


FIGURA 3a

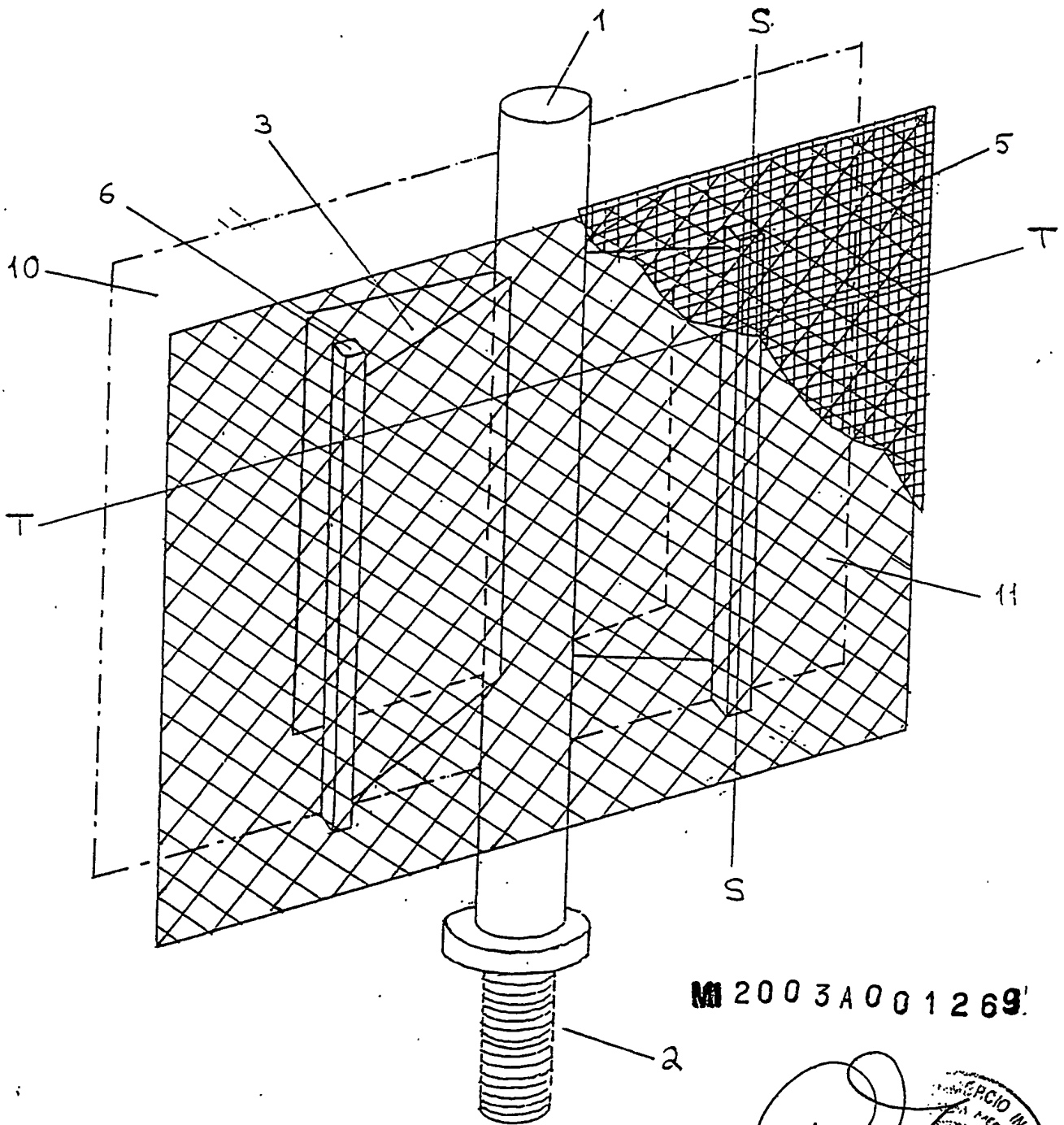
MI 20034001269



DE NORA ELETTRODI S.p.A.

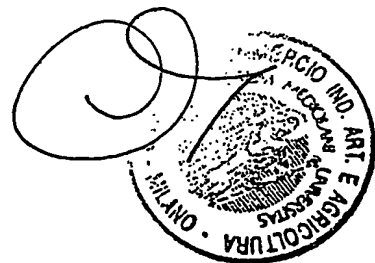
N. C.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato



M 200 3 A 0 0 1 2 6 9'

FIGURA 4 a



DE NORA ELETTRODI S.p.A.

N. C.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

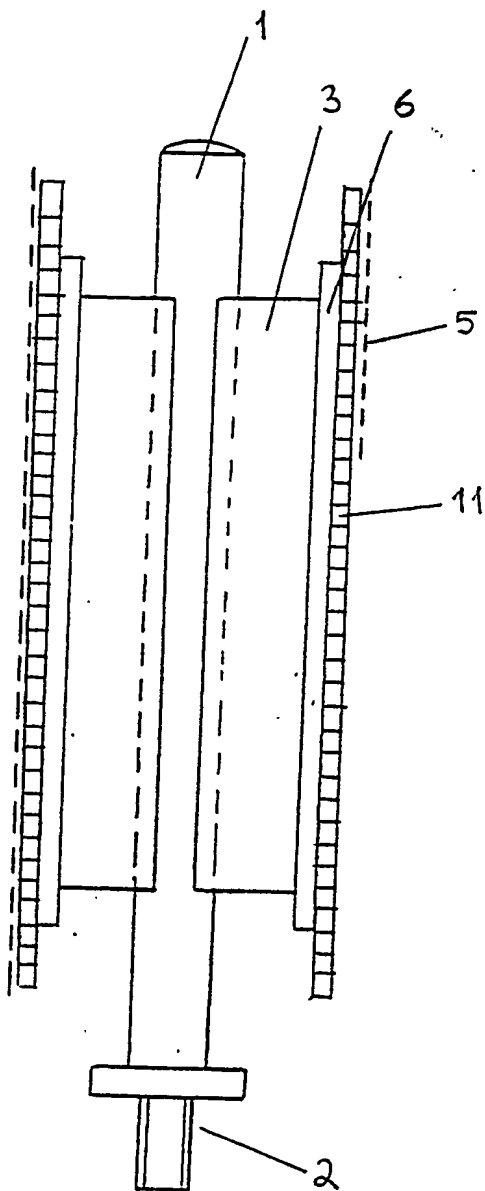
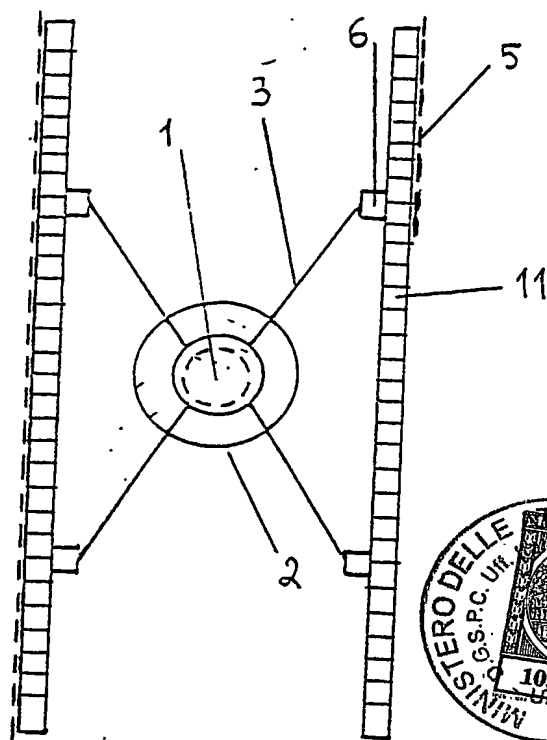


FIGURA 4b



MI 200 3 A 00 1 2 69

FIGURA 4c



DE NORA ELETTRODI S.p.A.

N. C.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

On. MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE

Direz. Gen. Sviluppo Produttivo e Competitività

Ufficio Centrale Brevetti e Marchi - Roma

Oggetto : Domanda di brevetto N. MI2003A 001269 del 24 giugno 2003

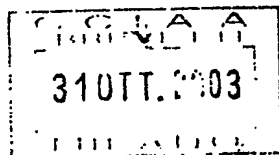
Titolo : NUOVO ANODO ESPANDIBILE PER CELLE A DIAFRAMMA

Si prega di voler concedere per la domanda di brevetto in oggetto la modifica del verbale di deposito dove deve essere aggiunto al punto E. "Inventori designati", dopo il nominativo del primo inventore: MENEHINI Giovanni, il nominativo del secondo inventore : MOJANA Corrado. L'inserimento del nominativo del secondo inventore è stato erroneamente tralasciato durante la compilazione del verbale.

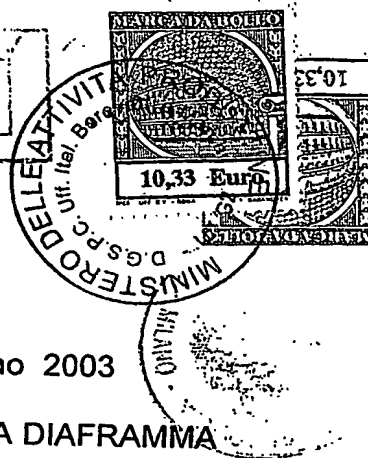
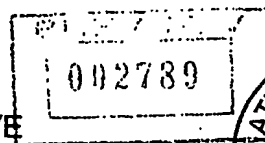
Milano, 21 ottobre 2003

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato



A handwritten signature in dark ink, followed by a circular official stamp. The stamp contains the text "UFFICIO CENTRALE BREVETTI E MARCHI" and "MILANO".



31 OTT. 3
MIL